



TITLE:

# 蚕蛾の性誘引物質Bombykolの全幾何異性体の合成

AUTHOR(S):

畑中, 顕和

---

CITATION:

畑中, 顕和. 蚕蛾の性誘引物質Bombykolの全幾何異性体の合成. 防虫科学 1961, 26(3): 97-98

ISSUE DATE:

1961-08-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/158242>

RIGHT:

As shown in Table 2, the cholinesterase activity of a low ali-esterase *bw; st ss* strain and of a high ali-esterase *Hikone-R* strain, showed no difference. And also, the distribution of ali-esterase was found to be distinctly different from that of cholinesterase. That is, ali-esterase activity was mainly found in the body and slightly in the head, but cholinesterase activity was not so. These results suggest that the two esterase activities may be controlled by different genes.

Further research is now in progress on ali-esterase from the stand point of biochemical genetics.

#### Acknowledgments

The author wishes to express his sincere gratitude to Prof. H. Kikkawa for his kind guidance and encouragement. This work was supported by a Research Grant from the W.H.O. and by a Grant for Scientific Research from the Ministry of Education, Japan.

#### Summary

- 1) Genetical analyses on factor responsible for

the low activity of ali-esterase suggested that the factor was involved in the 3rd chromosome, and that it was not correlated with the DDT-, BHC- and parathion-resistant factors.

- 2) Ali-esterase activity of  $F_1$ -hybrids obtained from the reciprocal crosses between flies of low activity and those of high activity showed an intermediate level of the parent strains.

- 3) Cholinesterase activities, in strains of low and high ali-esterase activities, were quite similar to each other. And also the distribution of cholinesterase in parts of the body was distinctly different from that of ali-esterase. The results suggest that these esterase activities are controlled by different genes.

#### References

- 1) Asperen, K. Van and Oppenoorth F. J., *Ent. Exp. Appl.*, 2, 58 (1959)
- 2) Asperen, K. Van, *J. Ins. Physiol.*, 3, 301 (1959)
- 3) Oppenoorth, F. J., *Ent. Exp. Appl.*, 2, 304 (1959)

## 抄 録

### 蚕蛾の性誘引物質 *Bombykol* の全幾何異性体の合成

A. Butenandt und E. Hecker, *Synthese des Bombykols, des Sexual-Lockstoffes des Seiden-spinners, und seiner geometrischen Isomeren. Angew. Chem.*, 11, 349 (1961)

先に雌蛾 50 万頭より抽出した性誘引物質は Hexadecadien-(10,12)-ol-(1) で、その幾何構造は 10-*cis*, 12-*trans* か 10-*trans*, 12-*cis* のいずれかであることを明かにしたが、今回その 4 異性体全部を合成し、天然物は 10-*trans*, 12-*cis* 体であることを明かにした。

1)  $C_7 + C_9$ ; Propylbromid と *n*-Butyraldehyd から Reformasky 反応で 4-Hydroxy-heptin をえ、このものの Tosylat を 30% KOH 溶液で処理すると、*cis*-Hepten-3-in-(1) (70%) と *trans*- (30%) の混合体をえる。このものは高性能の分溜管で分溜をくり返し *cis*, *trans* を分別する。<sup>1)</sup> 次に  $C_9$  化合物として Nonamethylenglykol を HBr で  $\omega$ -Brom-nonanol-(1) とし、これを Tetrahydropyran で OH 基を保護する。この Pyranyläther を先に合成した  $C_7$  化合物 Hep-

ten-3-in-(1) の各々 *cis* 体と *trans* 体と反応させてから Äthergruppe をはずすと Hexadecan-10-en-12-ol-(1) の *cis*, *trans* 混合体をえる。これを高真空蒸溜をくり返し、更に誘導体をへて精製分離する。<sup>1)</sup> このものを Lindlar 触媒で半水添後誘導体として精製分離する。このようにしてえた 10-*cis*, 12-*cis* II および 10-*cis*, 12-*trans* III のうち後者の IR は天然物のそれと少し異なるが、<sup>2)</sup> その 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-4-ester は混融降下を示さない。10-*cis*, 12-*trans* 体を  $I_2$  の存在下異性化させて 10-*trans*, 12-*trans* V をえた。<sup>3)</sup>

II)  $C_8 + C_{10}$ ; Pentin-(1) の Grignard 化合物に Formalin ガスを作作用させてえた, Hexin-2-ol-(1) を  $PBr_3$  で Bromid とする。これを Triphenylphosphin で Phosphoniumbromid ( $Br(R_3-P-CH_2-C \equiv C-C_6H_5)$ ),

1) このものは各々の異性体がごく微量混在していることが IR によつて認められる。

2) Alkohol 基の面外伸縮振動の位置が少しずれる。

3) 10-*cis*, 12-*cis*: schmp. 25.5~26.5°, 10-*trans*, 12-*trans*: schmp. 27~38°, 他の 2 異性体は液体。

1 表

Mischschmelzpunkt der 4-Nitro-azobenzol-carbonsäure-4-ester °C				
	10-cis 12-cis	10-cis 12-trans	10-trans 12-cis	10-trans 12-trans
10-cis, 12-cis-	97			
10-cis, 12-trans-	94~96.5	95~96		
10-trans, 12-cis	—	94.5~96	95.5~96.5	
10-trans, 12-trans-	96.5~102	95~102	95~104	114~115

2 表

Substanz		L. E. $\gamma$ /ml
Bombykol (natürlich)	I	$10^{-10}$
$C_9H_7-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_8-CH_2OH$		
10-cis, 12-cis-Hexadecadienol-(1)	II	1
10-cis, 12-trans-	III	$10^{-2}$
10-trans, 12-cis-	IV	$10^{-12}$
10-trans, 12-trans-	V	10

R: Phenyl) とし, これに Undecylensäureäthylester の  $O_3$  酸化でえた  $\omega$ -Oxo-nonan-carbonsäure-1-äthylester を作用させて cis, trans-Hexadecen-10-in-12-carbonsäure-1-äthylester をえた. このものは誘導体をへて trans 体のみをえた.<sup>4)</sup> Lindlar 触媒で水添, 次いで  $LiAlH_4$  で還元して 10-trans, 12-cis 体 IV をえた. このものの 4'-N<sup>5)</sup> は天然物のそれとの混融で降下を示さない. 又このものから  $I_2$  の存在下 10-trans, 12-trans V をえた.

Ⅲ)  $C_9$  +  $C_{11}$ ; Pentin-(1)-Lithium を Undecen-10-ol-(1) を Monoperphthalsäure で Epoxyd とし一方の Alkohol 基を 2,3-Dihydropyran: R で保護した  $C_{11}$  化合物 ( $RO-CH_2-(CH_2)_8-CH-CH_2$ ) を作用

させ, 縮合生成した第二級 Alkohol 基を Tosylat にしてから KOH で処理すると Hexadecen-10-in-12-

ol-(1) をえる. これを蒸溜, そして誘導体をへて精製単離し, 半水添すると 10-trans, 12-cis 体 IV をえる. この 4'-N<sup>5)</sup> は先に II) で合成したもの, および天然物のそれと混融しても融点降下を示さない. 又, IR は天然物と一致した. なお 4 異性体の 4'-N<sup>5)</sup> の混融結果は 1 表の通りである.

生物試験の結果は 2 表の通りであるが, 天然物 I の L. E. が  $10^{-10}$  で, 合成物 IV の  $10^{-12}$  に劣っているが, その理由は 1) Test の誤差範囲が 10~20% であること. 2) 天然物は誘導体をへて精製単離した. 3) 新鮮度に疑問がある. 4) 天然物については Test は, 1 度しか行いえなかつた等によるものと考えられる. [畑中頭和]

- 4) このものは IR で cis 体は存在しない.  
5) 4'-Nitro-azobenzolcarbonsäure-4-ester

昭和36年8月27日 印刷 昭和36年8月31日 発行

防虫科学 第26巻—III 定価 ¥ 120.

主幹 武居三吉 編集者 内田俊郎  
京都市左京区北白川 京都大学農学部

発行所 財団法人 防虫科学研究所  
京都市左京区吉田本町 京都大学内  
(振替口座・京都5899)

印刷所 昭和印刷  
京都市下京区堀通七条下ル